

立方晶窒化ホウ素砥粒及びその製造方法並びにそれを用いた砥石及び研磨布紙

### 発明の背景

本出願は、2003年 1月 6日出願の日本国特許出願2003-000449、及び2003年 1月16日出願の米国特許仮出願60/440,387に基づく優先権を主張し、これらの内容を含むものとする。

### 発明の分野

本発明は、砥石等に用いられる立方晶窒化ホウ素砥粒及びその製造方法並びにその立方晶窒化ホウ素砥粒を使用した砥石及び研磨布紙に関するものである。

### 背景技術

立方晶窒化ホウ素 (cubic boron nitride ; cBN) は、ダイヤモンドに次ぐ硬さとそれを凌ぐ化学的安定性を持ち、研削・研磨・切削材用の砥粒としての需要が増大している。

立方晶窒化ホウ素の製造方法は種々提案されているが、この中で最も良く知られ、工業的にも広く利用されているのは、六方晶窒化ホウ素 (hexagonal boron nitride ; hBN) を、触媒物質等の存在下で、約4～6 GPa、約1400～1600℃程度の立方晶窒化ホウ素の熱力学的安定領域内に保持し、六方晶窒化ホウ素を立方晶窒化ホウ素に変換する方法である (例えば、特許文献1～3参照。 ) 。

これらの方法によって得られる立方晶窒化ホウ素砥粒は、前述したように優れた硬さと化学的安定性を保有しており、電着砥石、メタルボンド砥石等にも使用されている。

前述した方法により得られた立方晶窒化ホウ素砥粒は、比較的形狀が球形に近いブロッキーな砥粒であり、切れ味が要求されるビトリファイドボンド砥石を用いる様な研削用途には適していなかった。

このため、立方晶窒化ホウ素砥粒を用いた砥石の切れ味を向上させるため、形狀がシャープで且つ肉質が比較的緻密な立方晶窒化ホウ素粒子を用いることによ

って、良好な切れ味が持続できることが開示されている（例えば、特許文献4参照。）。

また、ビトリファイドボンド砥石のような有気孔砥石において、気孔の増大が図れ、研削比を低下させることなく更に良好な切れ味を得ることが出来る砥粒についても開示されている（例えば、特許文献5参照。）。

これらの砥粒を用いることによって、良好な切れ味の砥石が製作できるようになった。

- |       |                 |
|-------|-----------------|
| 特許文献1 | 特開昭58-84106号公報  |
| 特許文献2 | 特開昭59-57905号公報  |
| 特許文献3 | 特開昭59-73410号公報  |
| 特許文献4 | 特開平9-169971号公報  |
| 特許文献5 | 特開2003-64350号公報 |

しかしその一方で、これらの砥粒を用いた砥石を使用した場合、従来の砥粒を用いた砥石を使用した場合に比べ、研削加工後の被削材面粗度が悪いと言う問題点を依然抱えていた。砥粒形状がシャープ、或いは充填率が低くなることによって、ツルーイング時、ドレッシング時、或いは研削加工時に、砥粒が大きく欠けることによって研削時に有効な切れ刃数が減少してしまうことが原因と推定される。

研削加工分野における部品の小型化、高精度化が進む中で、良好な切れ味を維持したままで、被削材面粗度が向上できる砥石に対する要求が強まってきており、そのような砥石が製作できる砥粒の開発が待ち望まれていた。

#### 発明の要旨

本発明者は上記の問題点を解決すべく鋭意努力検討した結果、砥粒の合成原料中にホウ素源を添加することによって砥粒に微小破碎性を持たせる事を可能とした。その結果、形状がシャープな砥粒、又は充填率が低い砥粒を用いた場合でも、ツルーイング時、ドレッシング時、或いは研削加工時における、砥粒の大破碎（大きな欠け）を抑制することが出来るようになり、良好な切れ味を維持したま

ま研削加工時の被削材面粗度が向上できる砥石の製作を可能とした。即ち本発明は、

(1) 実質的に単結晶で黒色を呈する立方晶窒化ホウ素砥粒、

(2) 立方晶窒化ホウ素砥粒のかさ密度を、立方晶窒化ホウ素の真密度 ( $3.48 \text{ g/cm}^3$ ) で除して得られる立方晶窒化ホウ素砥粒の充填率が、J I S B 4 1 3 0 : 1 9 9 8 に規定される粒度区分で、

4 0 / 5 0 の砥粒では、0. 5 3 6 ~ 0. 2 8 2 の範囲内、

5 0 / 6 0 の砥粒では、0. 5 3 4 ~ 0. 2 8 0 の範囲内、

6 0 / 8 0 の砥粒では、0. 5 3 2 ~ 0. 2 7 8 の範囲内、

8 0 / 1 0 0 の砥粒では、0. 5 2 6 ~ 0. 2 7 4 の範囲内、

1 0 0 / 1 2 0 の砥粒では、0. 5 2 0 ~ 0. 2 6 9 の範囲内、

1 2 0 / 1 4 0 の砥粒では、0. 5 1 1 ~ 0. 2 6 4 の範囲内、

1 4 0 / 1 7 0 の砥粒では、0. 5 0 6 ~ 0. 2 5 9 の範囲内、

1 7 0 / 2 0 0 の砥粒では、0. 5 0 0 ~ 0. 2 5 3 の範囲内、

2 0 0 / 2 3 0 の砥粒では、0. 4 9 7 ~ 0. 2 4 6 の範囲内、

2 3 0 / 2 7 0 の砥粒では、0. 4 9 1 ~ 0. 2 4 0 の範囲内、

2 7 0 / 3 2 5 の砥粒では、0. 4 8 6 ~ 0. 2 3 3 の範囲内、

3 2 5 / 4 0 0 の砥粒では、0. 4 8 0 ~ 0. 2 2 6 の範囲内である (1) に記載の立方晶窒化ホウ素砥粒、

(3) 実質的に単結晶で黒色を呈する立方晶窒化ホウ素砥粒の製造方法であって、ホウ素源と六方晶窒化ホウ素を含む原料混合物を、立方晶窒化ホウ素の熱力学的に安定である圧力温度条件下に保持する段階を含む立方晶窒化ホウ素砥粒の製造方法、

(4) 前記ホウ素源が、ホウ素または炭化ホウ素のうち少なくとも1種である前記 (3) に記載の立方晶窒化ホウ素砥粒の製造方法、

(5) 前記原料混合物中に、双晶結晶の立方晶窒化ホウ素を種結晶として含む前記 (3) または (4) に記載の立方晶窒化ホウ素砥粒の製造方法、

(6) 前記原料混合物中に、触媒物質として  $\text{LiMBN}_2$  (Mは、Ca, Ba, Mgを示す) を含む前記 (3) から (5) のいずれか1つに記載の立方晶窒化ホ

ウ素砥粒の製造方法、

(7) 前記触媒物質の  $\text{LiMBN}_2$  が  $\text{LiCaBN}_2$  である前記 (6) に記載の立方晶窒化ホウ素砥粒の製造方法、

(8) 前記原料混合物中に、触媒物質として  $\text{LiMBN}_2$  (Mは、Ca, Ba, Mgを示す) に加え、さらにアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属、またはそれらの窒化物もしくはホウ窒化物からなる群より選ばれた少なくとも1種類を含む前記 (3) から (7) のいずれか1つに記載の立方晶窒化ホウ素砥粒の製造方法、

(9) 前記 (3) から (8) に記載の立方晶窒化ホウ素砥粒の製造方法によって得られた立方晶窒化ホウ素砥粒を、さらに粉砕する立方晶窒化ホウ素砥粒の製造方法、

(10) 前記粉砕をロール粉砕機を用いておこなう前記 (9) に記載の立方晶窒化ホウ素砥粒の製造方法、

(11) 前記 (3) から (10) に記載の立方晶窒化ホウ素砥粒の製造方法によって得られた立方晶窒化ホウ素砥粒から、さらに、3軸径の長径を  $L$  ( $\mu\text{m}$ )、厚みを  $T$  ( $\mu\text{m}$ ) とした場合の、 $L/T$  が 1.5 以下の粒子を取り除く立方晶窒化ホウ素砥粒の製造方法、

(12) 前記 (3) から (11) の何れか1つに記載の立方晶窒化ホウ素砥粒の製造方法により得られた立方晶窒化ホウ素砥粒、

(13) 前記 (1) もしくは (2) または (12) の何れか1つに記載の立方晶窒化ホウ素砥粒を、結合材を用いて固化した砥石、

(14) 前記結合材として、ビトリファイドボンドを用いた前記 (13) に記載の砥石、

(15) 前記ビトリファイドボンドの配合量が、10～50体積%である (14) に記載の砥石、

(16) 前記 (1) もしくは (2) または (12) の何れか1つに記載の立方晶窒化ホウ素砥粒を、綿布又はこれに準ずる布紙に接着剤で固定した研磨布紙を提供する。

### 図面の簡単な説明

図1は、立方晶窒化ホウ素の双晶結晶を模式的に示す図であり、矢印は優先的に成長が起こる方向を示す。

図2は、立方晶窒化ホウ素の多重双晶結晶を模式的に示す図であり、矢印は優先的に成長が起こる方向を示す。

### 望ましい実施形態

本発明の立方晶窒化ホウ素砥粒は、実質的に単結晶で黒色を呈することを特徴とする立方晶窒化ホウ素砥粒である。

また、本発明の立方晶窒化ホウ素砥粒は、立方晶窒化ホウ素砥粒のかさ密度（単位： $\text{g}/\text{cm}^3$ ）を、立方晶窒化ホウ素の真密度（ $3.48 \text{ g}/\text{cm}^3$ ）で除して得られる立方晶窒化ホウ素砥粒の充填率がJIS B 4130：1998「ダイヤモンド/CBN工具—ダイヤモンド又はCBNと（砥）粒の粒度」に規定される粒度区分で、

40/50 の砥粒では、 $0.536 \sim 0.282$ の範囲内、

50/60 の砥粒では、 $0.534 \sim 0.280$ の範囲内、

60/80 の砥粒では、 $0.532 \sim 0.278$ の範囲内、

80/100の砥粒では、 $0.526 \sim 0.274$ の範囲内、

100/120の砥粒では、 $0.520 \sim 0.269$ の範囲内、

120/140の砥粒では、 $0.511 \sim 0.264$ の範囲内、

140/170の砥粒では、 $0.506 \sim 0.259$ の範囲内、

170/200の砥粒では、 $0.500 \sim 0.253$ の範囲内、

200/230の砥粒では、 $0.497 \sim 0.246$ の範囲内、

230/270の砥粒では、 $0.491 \sim 0.240$ の範囲内、

270/325の砥粒では、 $0.486 \sim 0.233$ の範囲内、

325/400の砥粒では、 $0.480 \sim 0.226$ の範囲内であり、

実質的に単結晶で黒色の立方晶窒化ホウ素砥粒である。充填率が上記範囲より大きくなると、研削時の切れ味が悪くなり、研削動力値が上昇する。また、充填率が上記範囲より小さくなると、研削時の砥粒の脱落が多くなり、研削比が低下す

る。

上記充填率の範囲に類似する立方晶窒化ホウ素砥粒は公知である（例えば、先の特許文献4参照。）が、実質的に単結晶からなる黒色の立方晶窒化ホウ素砥粒は知られていなかった。本発明者らは、立方晶窒化ホウ素砥粒を合成するにあたって、その合成原料中にホウ素源を添加することで、上記充填率の範囲を満たす微小破砕性を持った、実質的に単結晶からなり黒色の砥粒合成を可能とした。

立方晶窒化ホウ素砥粒の中でも 実質的に単結晶からなる砥粒が研削砥粒として適している。立方晶窒化ホウ素砥粒には、単結晶の他に、多結晶質又は微細結晶質等の立方晶窒化ホウ素砥粒が含まれるが、本発明ではこの中で、単結晶のみを用いる。多結晶質又は微細結晶質の立方晶窒化ホウ素砥粒は比較的砥粒強度が高く欠け難い為、砥石として使用した場合には砥粒先端の切れ刃が摩滅摩耗し易く、結果として研削動力値が高くなってしまうので、本発明の目的の立方晶窒化ホウ素砥粒には適していない。そのため本発明における実質的に単結晶からなる砥粒の概念には、多結晶質、微細結晶質は含めない。

本発明における“実質的に単結晶”の定義は、上記の単結晶砥粒が立方晶窒化ホウ素砥粒の中に、90体積%以上、好ましくは95体積%以上、より好ましくは99体積%以上の比率で存在することを意味する。なお、この比率には、立方晶窒化ホウ素以外の不純物は含めない。

立方晶窒化ホウ素砥粒を製造するには、特開昭59-199513号公報に記載されているように、六方晶窒化ホウ素、触媒物質及びIIIb族元素を組合せた反応系を使用することによって、機械的強度に優れ形状の悪化が見られない良質な立方晶窒化ホウ素砥粒を収率良く得ることが知られている。

本発明者らの研究の結果、立方晶窒化ホウ素砥粒の場合、合成原料中にホウ素源を添加することによって、合成原料中にホウ素を添加しない場合に比べ砥粒が微小破砕することが新たに判明した。砥粒が微小破砕することにより被研削面の面粗度が向上する効果をもたらす。この効果はホウ素源を添加した場合のみに顕著に認められ、他のIIIb族元素及びその化合物を添加した場合には、同様の効果は認められなかった。ホウ素源と他のIIIb族元素及びその化合物の場合で、効果が異なるものと推定される。

破碎性向上に対するホウ素源添加の効果は現時点では明かでないが、ホウ素源添加によって生成する立方晶窒化ホウ素砥粒の色調が黒色になることから、添加したホウ素源が砥粒内に取り込まれて包有物になる、或いは合成原料中のホウ素比率が高くなるため、砥粒の結晶格子中にホウ素過剰、或いは窒素不足によって欠陥が発生する可能性が考えられ、このような現象が何らかの形で破碎性向上に影響している可能性があると考えられる。

また、本発明の立方晶窒化ホウ素砥粒の充填率は、立方晶窒化ホウ素のかさ密度（単位： $\text{g}/\text{cm}^3$ ）を、立方晶窒化ホウ素の真密度（ $3.48 \text{ g}/\text{cm}^3$ ）で除することにより得られる。かさ密度の測定は J I S R 6126 : 2002「人造研削材のかさ密度試験方法」に準拠した方法で行う。

以下にその測定方法の概要を説明すると、漏斗の出口をストッパーでふさぎ、測定試料  $20.0 \pm 0.1 \text{ g}$  を漏斗内に入れる。容積  $8.0 \pm 0.1 \text{ ml}$  のシリンダーを漏斗出口の真下に配置する（漏斗出口からシリンダー上面までの落下距離を  $95.0 \pm 1.0 \text{ mm}$  とする）。ストッパーを引き抜き試料の全量をシリンダー内に落下させた後、シリンダーの上面から盛り上がった試料を、金属板を用いてすくい取るように取り除く。次にシリンダー内に残った試料質量を測定し、シリンダー容積で除してかさ密度を求める。

以上の方法によりかさ密度を測定するが、正確なかさ密度を測定するためには、砥粒表面の付着物、汚れ等による影響を取り除くため、測定前に砥粒を希塩酸又は王水によって洗浄し、脱酸・乾燥した後測定する必要がある。

本発明の立方晶窒化ホウ素砥粒は、J I S B 4130 : 1998に規定される粒度区分で、前述した範囲内の充填率を有するが、この立方晶窒化ホウ素砥粒を複数の粒度区分でブレンドして用いても良い。

前述した範囲内の充填率を有する砥粒は砥石の切れ味に対して好結果をもたらす。充填率が前述した範囲を外れると、研削時の切れ味が悪くなって研削動力が上昇したり、研削時の砥粒の脱落が多くなり研削比が低下する。

本発明で使用される立方晶窒化ホウ素砥粒の製造方法は特に限定されないが、生産性を考慮すると、ホウ素源と共存させた六方晶窒化ホウ素を触媒物質の存在下で、立方晶窒化ホウ素の熱力学的安定領域内に保持して、六方晶窒化ホウ素を

立方晶窒化ホウ素に変換する方法が望ましい。

出発原料である六方晶窒化ホウ素は、市販の六方晶窒化ホウ素粉末を使用できる。六方晶窒化ホウ素に混入する酸素不純物は、六方晶窒化ホウ素から立方晶窒化ホウ素への変換を遅らせることがあるため、酸素量の少ないものが好ましい。

粒度は特に限定されないが、一般的には J I S R 6001 : 1998 に定められた粒度で F 150 以下が好ましい。粒度が大きすぎると触媒物質との反応性が低下する可能性があるからである。

六方晶窒化ホウ素を立方晶窒化ホウ素に変換する際に用いる触媒は特に限定されず、既知の触媒は全て使用できる。例をあげると、アルカリ金属 (L i 等) と、これらの窒化物 (L i<sub>3</sub> N 等) 及びホウ窒化物 (L i<sub>3</sub> B N<sub>2</sub> 等)、アルカリ土類金属 (C a, M g, S r, B a 等) と、これらの窒化物 (C a<sub>3</sub> N<sub>2</sub>、M g<sub>3</sub> N<sub>2</sub>、S r<sub>3</sub> N<sub>2</sub>、B a<sub>3</sub> N<sub>2</sub>、等) 及びホウ窒化物 (C a<sub>3</sub> B<sub>2</sub> N<sub>4</sub>、M g<sub>3</sub> B<sub>2</sub> N<sub>4</sub>、S r<sub>3</sub> B<sub>2</sub> N<sub>4</sub>、B a<sub>3</sub> B<sub>2</sub> N<sub>4</sub> 等)、アルカリ金属とアルカリ土類金属の複合ホウ窒化物 (L i C a B N<sub>2</sub>、L i B a B N<sub>2</sub> 等) を用いることができる。触媒の粒度は特に限定されないが F 150 以下が好ましい。触媒の粒度が大きすぎると六方晶窒化ホウ素との反応性が低下する可能性があるからである。また触媒物質の六方晶窒化ホウ素への配合比率は、六方晶窒化ホウ素 100 質量部に対し、触媒物質として 5 ～ 50 質量部の範囲内で混合するのが好ましい。触媒物質と六方晶窒化ホウ素を共存させる方法としては、これらの粉末を混合する方法があるが、反応容器中に六方晶窒化ホウ素層と触媒物質層を交互に積層するように配置しても良い。

ホウ素源としては特に制限はなく、ホウ素及びホウ素の化合物を使用することができる。ホウ素源の粒度は特に限定されないが、F 150 以下が好ましい。粒度が大きすぎると、原料中でのホウ素源の偏りによって生成する砥粒が不均一なものになってしまう可能性があるからである。また、ホウ素源の配合比率は、六方晶窒化ホウ素 100 質量部に対し、ホウ素源として 0.01 ～ 10 質量部の範囲内で混合するのが好ましい。0.01 質量部を下回ると添加物質の効果が充分得られない。一方 10 質量部を超えると、立方晶窒化ホウ素への変換反応を阻害して収率が低下する。



ホウ素源と六方晶窒化ホウ素を共存させる方法としては、これらの粉末を混合する方法がある。また、ホウ素源と触媒物質を共存させる方法としては、これらの粉末を混合する方法があるが、予め触媒物質と加熱・反応させてもよい。もちろん六方晶窒化ホウ素、触媒物質、ホウ素源の粉末を混合して用いることも可能である。

実際には、六方晶窒化ホウ素、触媒物質及びホウ素源を混合した後、あるいは六方晶窒化ホウ素、触媒物質をそれぞれ別々に、 $1 \sim 2 \text{ ton/cm}^2$  程度の圧力で成形してから反応容器に充填することが好ましい。六方晶窒化ホウ素と触媒物質を別々に成形する場合は、予めホウ素源は六方晶窒化ホウ素、触媒物質のいずれかと混合されていることが好ましい。この様にすることにより、原料粉末の取り扱い性が向上すると共に、反応容器内での収縮量が減少し、立方晶窒化ホウ素砥粒の生産性が向上する効果がある。

また本発明では、上記の成形体または積層体に前もって立方晶窒化ホウ素を種結晶として添加し、これを核として立方晶窒化ホウ素の結晶成長を促進させる方法を用いてもよい。この場合、立方晶窒化ホウ素の種結晶表面に上記触媒物質を被覆しても良い。

上記の触媒物質と六方晶窒化ホウ素等との成形体等を、反応容器中に充填し、周知の高温高压発生装置に装填し、立方晶窒化ホウ素の熱力学的安定領域内の温度圧力条件下に保持する。この熱力学的安定領域については、O. Fukunaga, Diamond Relat. Mater., 9 (2000), 7-12に示されており、一般的には約4～約6 GPa、約1400～約1600℃の範囲内であり、また保持時間は一般的には約1秒～約6時間程度である。

上記の立方晶窒化ホウ素の熱力学的安定領域に保持することにより、六方晶窒化ホウ素は立方晶窒化ホウ素に変換され、一般的には六方晶窒化ホウ素、立方晶窒化ホウ素、ホウ素源および触媒物質からなる合成塊が得られる。この合成塊を解砕し、立方晶窒化ホウ素を単離精製する。

単離精製の方法には、例えば特公昭49-27757号公報に開示されているように、合成塊を5mm以下に解砕した後、水酸化ナトリウムと少量の水を加え、300℃程度に加熱し、六方晶窒化ホウ素を選択的に溶解させる。これを冷却

後、酸で洗浄、水洗後、ろ過することにより立方晶窒化ホウ素砥粒を回収する方法を用いることができる。

この様にして得られた立方晶窒化ホウ素砥粒の中で本発明に適しているのは、実質的に単結晶からなる砥粒である。単結晶立方晶窒化ホウ素の判定は、例えば、X線回折により行なうことができる。

上記により得られた実質的に単結晶からなる立方晶窒化ホウ素砥粒を、J I S B 4 1 3 0 : 1 9 9 8 に規定された粒度区分に分級した後、粒度区分毎に形状分離器等を用いてブロッキー砥粒を取り除くことで、本発明の充填率を満たした立方晶窒化ホウ素砥粒を得ることができる。

ブロッキー砥粒とは、結晶粒の形態が球形に近い形状を示し、具体的には、結晶粒の3軸径の長径を $L$  ( $\mu\text{m}$ )、厚みを $T$  ( $\mu\text{m}$ )とした場合の、 $L/T$ の値が1に近い砥粒を示す。ここで言う3軸径とは、不規則形状粒子を直方体に換算して粒子形状を定量化する方法であり、粉体工学会編 粉体工学便覧、昭和61年初版1刷発行の1頁に記載がある。

具体的には、任意の平面上に安定に配置した粒子の平面への投影図形に対して両側から平行線を接近させ、その投影図形に接した時の平行線の間隔を測定する。この間隔が最長である平行線間距離を粒の長径 $L$  ( $\mu\text{m}$ )とし、それに直角方向の投影図形に接する平行線間距離を粒の短径 $B$  ( $\mu\text{m}$ )とする。粒子が安定に配置している面から粒子上端までを高さ $H$  ( $\mu\text{m}$ )とする。本発明の3軸径の厚み $T$  ( $\mu\text{m}$ )については、粒の短径 $B$  ( $\mu\text{m}$ )と粒の高さ $H$  ( $\mu\text{m}$ )の内、値の小さいほうを厚み $T$  ( $\mu\text{m}$ )とする。

すなわち本発明では、形状分離器等を用いることにより、 $L/T$ が1.5以下の砥粒の比率を減少させることで、本発明の充填率を満たす立方晶窒化ホウ素砥粒を得ることができる。なお、本発明の製造方法の「 $L/T$ が1.5以下の砥粒を取り除く」工程とは、「 $L/T$ が1.5以下の砥粒の比率を減少させる」工程をいう。

形状分離器としては、上記の目的を達するものであれば何でも用いることができるが、例えば、振動によって $L/T$ の低い砥粒を分離する方法が挙げられる。

J I S B 4 1 3 0 : 1 9 9 8 「ダイヤモンド/CBN工具—ダイヤモンド

又はCBNと（砥）粒の粒度」に規定される粒度区分の内、本発明に関連する粒度区分について表1に示す。なお、表1は電成篩いによる粒度分布である。

表 1

粒度区分	1段目の篩	2段目の篩		3段目の篩			4段目の篩
	99.9%通過しなければなら ない篩	一定量以上とどま ってはいけない篩と その量		一定量以上とどまら なければならぬ篩と その量		通過しても良い最 大の量	2%以上通過しては ならぬ篩
	$\mu\text{m}$	$\mu\text{m}$	%	$\mu\text{m}$	%	%	$\mu\text{m}$
40/50	600	455	8	302	90	8	213
50/60	455	322	8	255	90	8	181
60/80	384	271	8	181	90	8	127
80/100	271	197	10	151	87	10	107
100/120	227	165	10	127	87	10	90
120/140	197	139	10	107	87	10	75
140/170	165	116	11	90	85	11	65
170/200	139	97	11	75	85	11	57
200/230	116	85	11	65	85	11	49
230/270	97	75	11	57	85	11	41
270/325	85	65	15	49	80	15	—
325/400	75	57	15	41	80	15	—

また本発明の充填率を満たす立方晶窒化ホウ素砥粒の収率を高めるためには、立方晶窒化ホウ素砥粒の製造工程において、立方晶窒化ホウ素砥粒を粉砕する工程を含めることが好ましい。具体的な粉砕方法としては、立方晶窒化ホウ素砥粒を圧壊するような粉砕方法が好ましく、具体的にはロール粉砕機による粉砕が好ましい。

ロール粉砕機による粉砕方法とは、砥粒を二つのロール間に挟み砥粒を粉砕する方法である。この方法は、砥粒に圧縮及びせん断力を加えて粉砕する方法であり、比較的強い力で短時間に粉砕される為、必要以上に微細化することや、砥粒の角がとれてブロッキーになることが少なく、本発明の充填率を満たす立方晶窒化ホウ素砥粒の収率を向上させることができる。

本発明の充填率を満たす立方晶窒化ホウ素砥粒を直接得る方法として、六方晶窒化ホウ素を触媒物質の存在下、超高压高温条件で立方晶窒化ホウ素に変換する

方法も使用できる（特許文献5参照）。具体的には、六方晶窒化ホウ素と立方晶窒化ホウ素の種結晶とを含む混合物を立方晶窒化ホウ素の熱力学的に安定である圧力温度条件下に保持することによって立方晶窒化ホウ素砥粒を製造する際に、立方晶窒化ホウ素の種結晶として双晶結晶または多重双晶結晶を用いることにより本発明の充填率を満たす立方晶窒化ホウ素砥粒を得ることができる。

双晶結晶とは、互いに対称的關係を持つ二つの部分を持つ結晶のことである。双晶結晶の具体的な結晶形態を図1、2に模式的に示す。

例えば図1の様な双晶結晶では3つの矢印方向の成長が優先的に起こる。また図2の様な双晶面を2つ以上持つ多重双晶結晶を種結晶として用いた場合は、凹入角を持つ面が増え、図1の様な結晶を用いた場合に比べ本発明の充填率を満たす立方晶窒化ホウ素砥粒がより成長し易くなる。

種結晶として双晶結晶を用いることにより、本発明の充填率を満たす立方晶窒化ホウ素砥粒が得られる理由は、双晶が持つ凹入角では核発生が一次元、すなわち一つの結晶方位に進行するため、他の結晶方位への結晶成長に比べ成長速度に差が生じ易くなり、異方成長する結晶粒が多くなる。その結果、イレギュラーな砥粒が成長し易くなり、本発明の充填率を満たす立方晶窒化ホウ素砥粒が得られ易くなるものと考えられる。

本発明の立方晶窒化ホウ素砥粒を用いると、良好な切れ味を維持したままで被削材面粗度が向上できる砥石の作製が可能である。特に有気孔のビトリファイドボンド砥石の場合この効果が顕著となる。また、合成原料中へのホウ素源添加に付随した効果として、本発明の立方晶窒化ホウ素砥粒とビトリファイドボンドとの反応性（濡れ性）が改善され、砥粒保持力が向上するため、研削比も向上することがわかった。

ビトリファイドボンド砥石の結合材としては、通常立方晶窒化ホウ素砥粒用として使用されている結合材を使用目的に応じて用いることができる。結合材としては、例えば $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ をベースとしたものが例示できる。また砥石中の結合材の配合量は10～50体積%の範囲内とすることが好ましい。結合材の配合量が10体積%を下回ると、砥粒の保持力が低下し、その結果砥粒の脱落が多くなり、研削比が低下して研削工具としては不適當なものとなる。一方結合材

の配合量が50体積%を超えると、気孔が減少し切れ味が低下した砥石になると共に、砥石焼成時の体積膨張（発泡現象）が起こり易くなるので好ましくない。

その他骨材、補助結合材等、通常立方晶窒化ホウ素砥粒を用いた砥石を製造する際に使用される添加剤等を使用できる。

本発明の立方晶窒化ホウ素砥粒は前述したビトリファイドボンド砥石の他にも、他の種類のボンドを用いた砥石や、研磨布紙等に用いるのにも適している。研磨布紙とは、布に接着剤を用いて砥粒を固定した物であり、具体的には、綿又はこれに準ずる布に、にかわ、ゼラチン、合成樹脂等を接着剤として用いて固定することにより製造される。

## 実施例

以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

### （実施例1）

hBN（昭和電工（株）製UHP-1<sup>(TM)</sup>、平均粒径8～10ミクロン、純度98%）100質量部に対してcBN合成用触媒としてLiCaBN<sub>2</sub>を15質量部、ホウ素源としてアモルファスホウ素を1.5質量部添加し、原料混合物試料を成形した。原料混合物試料の成形密度は1.92g/cm<sup>3</sup>であった。成形した原料混合物試料を反応容器に充填し高温高压発生装置に装填して、5GPa、1500℃で15分間保持して合成を行った。合成後、合成塊を装置から取り出し、合成塊を5mm以下に解砕した後、水酸化ナトリウムと少量の水を加え、300℃程度に加熱し、六方晶窒化ホウ素を選択的に溶解させた。これを冷却後、酸で洗浄、水洗後、ろ過することにより立方晶窒化ホウ素砥粒を単離精製した。

得られた立方晶窒化ホウ素砥粒は黒色で、単結晶が99%以上の立方晶窒化ホウ素砥粒であった。

### （実施例2）

実施例1において、立方晶窒化ホウ素の種結晶として平均粒径30ミクロンで図1に示すような双晶結晶を多く含む立方晶窒化ホウ素砥粒を0.5質量部添加

して試料を作製し、他の条件は実施例 1 と同様にして立方晶窒化ホウ素砥粒を合成し単離精製した。

なお、得られた立方晶窒化ホウ素砥粒は黒色で、単結晶が 99%以上の立方晶窒化ホウ素砥粒であった。

(実施例 3)

実施例 1 で得られた立方晶窒化ホウ素砥粒を J I S B 4130 : 1998 に規定された粒度区分に分級し、粒度区分 120 / 140 の砥粒について、前述した形状分離器を用いてブロッキー砥粒を取り除いた。

形状分離器は、一辺の長さが約 1 メートルの正三角形の振動板を用いたものを使用した。振動板（各頂点を A、B、C とする）は、辺 AC を軸に頂点 B が上になる様に 18° 傾斜させ、更に頂点 A から頂点 C に向かい俯角になる様に 5° 傾斜させた。

この形状分離器を用いて、立方晶窒化ホウ素砥粒に含まれて行いた L / T が 1.5 以下の砥粒の比率を減少させた後、この立方晶窒化ホウ素砥粒を希塩酸で洗浄し、脱酸・乾燥後、かさ密度を測定して充填率を求めた。

かさ密度の測定は、漏斗の出口をストッパーでふさぎ、立方晶窒化ホウ素砥粒 20.0 g を漏斗内に入れた。容積 8.0 ml のシリンダーを漏斗出口の真下に配置し、漏斗出口からシリンダー上面までの落下距離を 95.0 mm とした。ストッパーを引き抜き立方晶窒化ホウ素砥粒の全量をシリンダー内に落下させた後、シリンダーの上面から盛り上がった立方晶窒化ホウ素砥粒を、金属板を用いてすくい取るように取り除いた。次にシリンダー内に残った立方晶窒化ホウ素砥粒の質量を測定し、シリンダー容積で除してかさ密度を求めた。

粒度区分 120 / 140 の砥粒の充填率を表 2 に示す。

表 2

	用いた立方晶窒化ホウ素砥粒の種類	粒度区分120/140の砥粒の充填率
実施例3	実施例1	0.503
実施例4	実施例1	0.497
実施例5	実施例2	0.500
比較例3	比較例1	0.498
比較例4	比較例1	0.501
比較例5	比較例2	0.502

## (実施例 4)

実施例 1 で得られた立方晶窒化ホウ素砥粒をロール粉砕機で粉砕した。

ロール粉砕機には吉田製作所製のロールクラッシャーを用いた。ロールは直径 140 mm、長さ 140 mm の焼入れ鋼ロールで、ロールには 50 kgf (490 N) の加重を加え、100 rpm の回転速度のロールに、立方晶窒化ホウ素砥粒を 20 g / 分で供給し粉砕を行った。

立方晶窒化ホウ素砥粒を粉砕後、JIS B 4130 : 1998 に規定された粒度区分に分級し、粒度区分 120 / 140 の砥粒について、希塩酸で洗浄し、脱酸・乾燥後、実施例 3 と同様の方法でかさ密度を測定して充填率を求めた。

粒度区分 120 / 140 の砥粒の充填率を表 2 に示す。

## (実施例 5)

実施例 2 で得られた立方晶窒化ホウ素砥粒を JIS B 4130 : 1998 に規定された粒度区分に分級し、粒度区分 120 / 140 の砥粒について、希塩酸で洗浄し、脱酸・乾燥後、実施例 3 と同様の方法でかさ密度を測定して充填率を求めた。

粒度区分 120 / 140 の砥粒の充填率を表 2 に示す。

## (比較例 1)

hBN (昭和電工 (株) 製 UHP-1<sup>(TM)</sup>、平均粒径 8 ~ 10 ミクロン、純度 98 %) 100 質量部に対して cBN 合成用触媒として LiCaBN<sub>2</sub> を 15 質量部添加して試料を作成し、他の条件は実施例 1 と同様にして立方晶窒化ホウ素砥粒を合成し単離精製した。

得られた立方晶窒化ホウ素砥粒は黄色で、単結晶が99%以上の立方晶窒化ホウ素砥粒であった。

(比較例2)

比較例1において、立方晶窒化ホウ素の種結晶として平均粒径30ミクロンで図1または図2に示す様な双晶結晶を多く含む立方晶窒化ホウ素砥粒を0.5質量部添加して試料を作製し、他の条件は実施例1と同様にして立方晶窒化ホウ素砥粒を合成し単離精製した。

なお、得られた立方晶窒化ホウ素砥粒は黄色で、単結晶が99%以上の立方晶窒化ホウ素砥粒であった。

(比較例3)

比較例1で得られた立方晶窒化ホウ素砥粒をJIS B 4130:1998に規定された粒度区分に分級し、粒度区分120/140の砥粒について、実施例3と同様にして形状分離器を用いてブロッキー砥粒を取り除いた。

得られた立方晶窒化ホウ素砥粒を希塩酸で洗浄し、脱酸・乾燥後、実施例3と同様の方法でかさ密度を測定して充填率を求めた。

粒度区分120/140の砥粒の充填率を表2に示す。

(比較例4)

比較例1で得られた立方晶窒化ホウ素砥粒を実施例4と同様の方法で、ロール粉砕機で粉砕した。

立方晶窒化ホウ素砥粒を粉砕後、JIS B 4130:1998に規定された粒度区分に分級し、粒度区分120/140の砥粒について、希塩酸で洗浄し、脱酸・乾燥後、実施例3と同様の方法でかさ密度を測定して充填率を求めた。

粒度区分120/140の砥粒の充填率を表2に示す。

(比較例5)

比較例2で得られた立方晶窒化ホウ素砥粒をJIS B 4130:1998に規定された粒度区分に分級し、粒度区分120/140の砥粒について、希塩酸で洗浄し、脱酸・乾燥後、実施例3と同様の方法でかさ密度を測定して充填率を求めた。

粒度区分120/140の砥粒の充填率を表2に示す。



## (実施例 6、比較例 6)

実施例 5 及び比較例 5 の砥粒を用いて砥石セグメントを作製した。砥粒、結合剤としてのホウ珪酸系ガラス質結合材、バインダー（フェノール系樹脂）の混合物を調製し、150℃で加圧成形後、1000℃（大気雰囲気）で焼成した。使用したバインダーは砥石焼成時に燃焼し気孔となった。配合比率は砥粒率50体積%、ボンド率20体積%、バインダー10体積%で、焼成後の気孔率は30体積%であった。このようにして得られた砥石セグメントの抗折力を表3に示す。

表 3

	セグメント抗折力 kPa
実施例6	438
比較例6	398

## (実施例 7、比較例 7)

上記実施例 6、及び比較例 6 で作製した砥石セグメントをアルミ合金に接着して砥石化した後に、以下の研削条件で研削試験を行った。

- a. 砥石 ; 1A1形、150D × 10U × 3X × 76. 2H
- b. 研削盤 ; 横軸平面研削盤（砥石軸モーター 3. 7 kW）
- c. 被削材 ; 高速度工具鋼 J I S S K H - 5 1

(HR c = 6 2 ~ 6 4)

被削材面 200mm長 × 100mm幅

- d. 研削方式 ; 湿式平面トラバース研削方式
- e. 研削条件 ; 砥石周速度 1800m/分  
 テーブル速度 15m/分  
 クロス送り 5mm/パス  
 切り込み 25μm
- f. 研削液 ; cBN専用液（水溶性、50倍希釈）

尚、砥石形状の記号は、J I S B 4131 : 1998「ダイヤモンド/C

BN工具ーダイヤモンド又はCBNホイール」、被削材の記号は、J I S G 4 4 0 3「高速度工具鋼鋼材」に基づき表記したものである。

研削結果を表4に示す。

表 4

	研削比	研削動力値 (W)	面粗度Ra ( $\mu$ m) 研削方向に対して	
			平行方向	垂直方向
実施例7	1277	730	0.21	0.94
比較例7	1013	740	0.27	1.33

本発明の立方晶窒化ホウ素砥粒を用いた砥石は、従来切れ味の向上を求めて開発された砥粒を用いた砥石と同等の切れ味を有し、研削加工時の被削材面粗度がそれらより向上する特性を有する。その為、本発明の立方晶窒化ホウ素砥粒を用いることにより、研削加工時に良好な切れ味を維持したまま、被削材面粗度が向上する砥石が作製可能である。

特に本発明の立方晶窒化ホウ素砥粒はビトリファイドボンド砥石に適しており、本発明の立方晶窒化ホウ素砥粒を用いたビトリファイドボンド砥石は有気孔砥石として優れた研削特性を有する。また、研磨布紙としても利用できる。

## 特許請求の範囲

1. 実質的に単結晶で黒色を呈する立方晶窒化ホウ素砥粒。
2. 立方晶窒化ホウ素砥粒のかさ密度を、立方晶窒化ホウ素の真密度 ( $3.48 \text{ g/cm}^3$ ) で除して得られる立方晶窒化ホウ素砥粒の充填率が、J I S B 4 1 3 0 : 1 9 9 8 に規定される粒度区分で、
  - 4 0 / 5 0 の砥粒では、0. 5 3 6 ~ 0. 2 8 2 の範囲内、
  - 5 0 / 6 0 の砥粒では、0. 5 3 4 ~ 0. 2 8 0 の範囲内、
  - 6 0 / 8 0 の砥粒では、0. 5 3 2 ~ 0. 2 7 8 の範囲内、
  - 8 0 / 1 0 0 の砥粒では、0. 5 2 6 ~ 0. 2 7 4 の範囲内、
  - 1 0 0 / 1 2 0 の砥粒では、0. 5 2 0 ~ 0. 2 6 9 の範囲内、
  - 1 2 0 / 1 4 0 の砥粒では、0. 5 1 1 ~ 0. 2 6 4 の範囲内、
  - 1 4 0 / 1 7 0 の砥粒では、0. 5 0 6 ~ 0. 2 5 9 の範囲内、
  - 1 7 0 / 2 0 0 の砥粒では、0. 5 0 0 ~ 0. 2 5 3 の範囲内、
  - 2 0 0 / 2 3 0 の砥粒では、0. 4 9 7 ~ 0. 2 4 6 の範囲内、
  - 2 3 0 / 2 7 0 の砥粒では、0. 4 9 1 ~ 0. 2 4 0 の範囲内、
  - 2 7 0 / 3 2 5 の砥粒では、0. 4 8 6 ~ 0. 2 3 3 の範囲内、
  - 3 2 5 / 4 0 0 の砥粒では、0. 4 8 0 ~ 0. 2 2 6 の範囲内である請求項 1 に記載の立方晶窒化ホウ素砥粒。
3. 実質的に単結晶で黒色を呈する立方晶窒化ホウ素砥粒の製造方法であって、  
ホウ素源と六方晶窒化ホウ素を含む原料混合物を、立方晶窒化ホウ素の熱力学的に安定である圧力温度条件下に保持する段階を含む立方晶窒化ホウ素砥粒の製造方法。
4. 前記ホウ素源が、ホウ素または炭化ホウ素のうち少なくとも 1 種である請求項 3 に記載の立方晶窒化ホウ素砥粒の製造方法。

5. 前記原料混合物中に、双晶結晶の立方晶窒化ホウ素を種結晶として含む請求項3に記載の立方晶窒化ホウ素砥粒の製造方法。

6. 前記原料混合物中に、触媒物質として $\text{LiMBN}_2$  (Mは、Ca, Ba, Mgを示す) を含む請求項3に記載の立方晶窒化ホウ素砥粒の製造方法。

7. 前記触媒物質の $\text{LiMBN}_2$  が $\text{LiCaBN}_2$ である請求項6に記載の立方晶窒化ホウ素砥粒の製造方法。

8. 前記原料混合物中に、触媒物質として $\text{LiMBN}_2$  (Mは、Ca, Ba, Mgを示す) に加え、さらにアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属、またはそれらの窒化物もしくはホウ窒化物からなる群より選ばれた少なくとも1種類を含む請求項3に記載の立方晶窒化ホウ素砥粒の製造方法。

9. 前記請求項3に記載の立方晶窒化ホウ素砥粒の製造方法によって得られた立方晶窒化ホウ素砥粒を、さらに粉砕する立方晶窒化ホウ素砥粒の製造方法。

10. 前記粉砕をロール粉砕機を用いておこなう請求項9に記載の立方晶窒化ホウ素砥粒の製造方法。

11. 前記請求項3に記載の立方晶窒化ホウ素砥粒の製造方法によって得られた立方晶窒化ホウ素砥粒から、さらに、3軸径の長径を $L$  ( $\mu\text{m}$ )、厚みを $T$  ( $\mu\text{m}$ )とした場合の、 $L/T$ が1.5以下の粒子を取り除く立方晶窒化ホウ素砥粒の製造方法。

12. 前記請求項3に記載の立方晶窒化ホウ素砥粒の製造方法により得られた立方晶窒化ホウ素砥粒。

13. 前記請求項1に記載の立方晶窒化ホウ素砥粒を、結合材を用いて固化した

砥石。

14. 前記請求項12に記載の立方晶窒化ホウ素砥粒を、結合材を用いて固化した砥石。

15. 前記結合材として、ビトリファイドボンドを用いた請求項13に記載の砥石。

16. 前記ビトリファイドボンドの配合量が、10～50体積%である請求項15に記載の砥石。

17. 前記請求項1に記載の立方晶窒化ホウ素砥粒を、綿布又はこれに準ずる布紙に接着剤で固定した研磨布紙。

18. 前記請求項12に記載の立方晶窒化ホウ素砥粒を、綿布又はこれに準ずる布紙に接着剤で固定した研磨布紙。

## 要 約 書

実質的に単結晶で、黒色を呈する立方晶窒化ホウ素砥粒である。このような砥粒は、特定の充填率を有することが好ましい。このような砥粒は、立方晶窒化ホウ素を合成する際に、ホウ素源を添加することにより得られる。このような砥粒を用いれば、良好な切れ味を維持したままで、被削材面粗度が向上できる砥石や研磨布紙を形成することができる。